

Природные цеолиты (алюмосиликаты) являются одними из наиболее перспективных сорбционных материалов для очистки техногенных минерализованных растворов в силу своих уникальных фильтрационных и ионообменных свойств, а также малой стоимости и большого количества.

1. Копылов А.С. Водоподготовка в энергетике / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. – М.: МЭИ, 2003. – 309 с.

2. Никитин К.В., Старостина К.В., Талтыкин С.Е. Малоотходная технология ионообменного умягчения воды в аппаратах с подвижным слоем катионита и утилизацией регенерирующего раствора // Химия и технология воды. – 1996. – Т.18, №4. – С.120-123.

3. Синезук И.Б. Промышленное внедрение технологии Na-катионирования с повторным использованием отработанных регенерационных растворов / И.Б. Синезук // Инженерные системы и техногенная безопасность в строительстве. – Макеева: ДонГАСА, 1999. – №3(17). – С. 14-17.

4. Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды / Г.К. Фейзиев – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 187 с.

5. Переработка природных и техногенных вод с использованием модифицированных цеолитов / Р.Х. Хамизов., Э.Г. Новицкий, Л.И. Миронова [и др.] // Техника машиностроения. – М., 1996. – №4. – С.112-118.

Получено 10.11.2011

УДК 620.193

С.В. НЕСТЕРЕНКО, В.А. ТКАЧЕВ, кандидаты техн. наук, Е.П. СМІЛКА

Харьковская национальная академия городского хозяйства

ЗАЩИТА ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОХЛАДИТЕЛЬНЫХ ВОДООБОРОТНЫХ ЦИКЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В НИХ ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Приводятся результаты исследований по влиянию ингибиторов коррозии на основе силикатов и фосфатов и добавок коагулянтов и флокулянтов на коррозионную активность оборотной воды цикла охлаждения коксового газа при использовании очищенных сточных фенольных вод. Использование ингибиторов значительно тормозит коррозионные процессы и это позволит значительно сократить использование чистой природной воды за счет утилизации фенольных вод коксохимических производств.

Наводяться результати досліджень впливу інгібіторів корозії на основі силікатів та фосфатів і добавок коагулянтів та флокулянтів на корозійну активність оборотної води циклу охолодження коксового газу при використанні очищених стічних фенольних вод. Використання інгібіторів значно уповільнює корозійні процеси, що дає можливість значно скоротити використання чистої природної води коксохімічних виробництв.

The results of investigation the influence of corrosion inhibitors (on the base derivatives of silicates and phosphates and additions of coagulants and flocculants) on the corrosion activity of cyclic water of coke gas cooling by using purified run-off water containing phenol are given in the article. Application inhibitors reduced the corrosion process largely this fact has been caused the possibility to decrease the using of pure natural water at the expense of utilization water containing phenol of coke chemical plant.

Ключевые слова: фенольные сточные воды, ингибиторы коррозии, коагулянты, флокулянты, оборотное водоснабжение.

В коксохимической отрасли сточные воды после биохимической очистки традиционно передаются на мокрое тушение кокса. При этом наблюдается ощутимое загрязнение атмосферы выбросами вредных веществ и продуктами их термического разложения. Реализация способа сухого тушения кокса позволяет предотвращать загрязнение воздуха, однако при этом возникает проблема ликвидации избытка очищенных на биохимических установках (БХУ) сточных вод. Альтернативным, наиболее рациональным путем решения данной задачи является их использование для подпитки охладительных водооборотных циклов предприятий.

Подача какой-либо воды для подпитки охладительных оборотных систем водоснабжения требует предварительного определения ее свойств [1, 2].

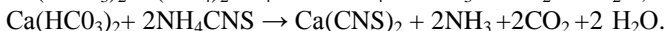
Требования к качественному составу оборотных вод для охладительных оборотных систем приведены в табл.1.

Таблица 1 – Качественный состав оборотных вод
для охладительных водооборотных систем

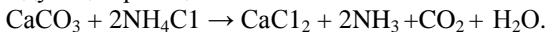
Показатели качества	По данным ВНИИ ВОДГЕО	По дан- ным ГИАПа	По данным для металлургических и машинострои- тельных заводов
Взвешенные вещества, мг/дм ³	20-30	20-30	9-28
Масла и смолообразные продукты, мг/ дм ³	10-20	0,3	3-66
рН	7,2-8,5	6,5-8,5	6,9-8
Жесткость общая, ммоль/дм ³	≤ 7	1,5-2,5	2-5
Жесткость карбонатная, ммоль/дм ³	≤ 3,5	-	-
Щелочность, ммоль/дм ³	≤ 4,0	-	-
Общее солесодержание, мг/дм ³	1300-2000	до 1200	-
Хлориды, мг/дм ³	150-300	до 350	34-52
Сульфаты, мг/дм ³	350-500	до 500	61-90
Окисляемость перманганатная, мг О/дм ³	10-15	до 15	-
БПКп, мг О ₂ /дм ³	до 15-20	15-20	-
Железо Fe ³⁺ , мг/дм ³	-	0,5	4-12,3

Еще в 70-х годах прошлого века специалистами УХИНа был предложен способ предотвращения в теплообменных системах карбонатных отложений путем подачи в водооборотный цикл первичных газовых холодильников (ВОЦ ПГХ) биологически очищенных фенольных сточных вод [3, 4]. Экспериментальные данные и опыт эксплуатации показали, что при использовании в качестве подпитки ВОЦ очищенных фенольных сточных вод образование карбонатных отложений на поверхности

теплообмена отсутствует [3, 5]. Указанный факт объясняется наличием в фенольных водах солей аммония, которые путем обменной реакции с гидрокарбонатом кальция переводят карбонатную жесткость в некарбонатную по реакциям:



Кроме того, при достаточном количестве в воде ВОЦ солей аммония в теплообменной аппаратуре происходит растворение накипи, которая образовалась при длительной работе систем на технической воде, в результате следующей реакции:



Большинство действующих на коксохимических предприятиях БХУ обеспечивают степень очистки фенольных сточных вод в соответствии с отраслевыми нормативами: фенол – $< 2 \text{ мг/дм}^3$; роданиды – $< 10 \text{ мг/дм}^3$; смолы и масла – $< 20 \text{ мг/дм}^3$; ХПК – $< 500 \text{ мг О}_2/\text{дм}^3$. Поэтому практически на всех коксохимических предприятиях, в той или иной степени, эти воды используются для пополнения оборотных систем охлаждения ПГХ.

Целью данной работы является разработка методов ингибиторной защиты теплообменного оборудования коксохимического производства (ПГХ) при использовании в оборотном водоснабжении очищенных фенольных сточных вод совместно с коагуляционной и флокуляционной обработкой.

При испытании различных ингибиторов коррозии [6] был определен защитный эффект ингибиторов при концентрации их в оборотной воде $100\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$. Результаты электрохимических исследований влияния ингибиторов на коррозионный процесс приведены в табл.2 и на рис.1.

Таблица 2 – Влияние ингибиторов коррозии на коррозионную активность оборотной воды

Ингибиторы	Концентрация ингибитора, мг/дм ³	Защитное действие, %	Скорость коррозии, г/м ² ч
Бензоат натрия	100	30	1,53
Na ₃ PO ₄	100	55	0,85
	200	60	0,72
Na ₂ SiO ₃	100	45	0,95
	500	58	0,78
Na ₂ SiO ₃ Na ₃ PO ₄	100	83	0,21
	200	89	0,11

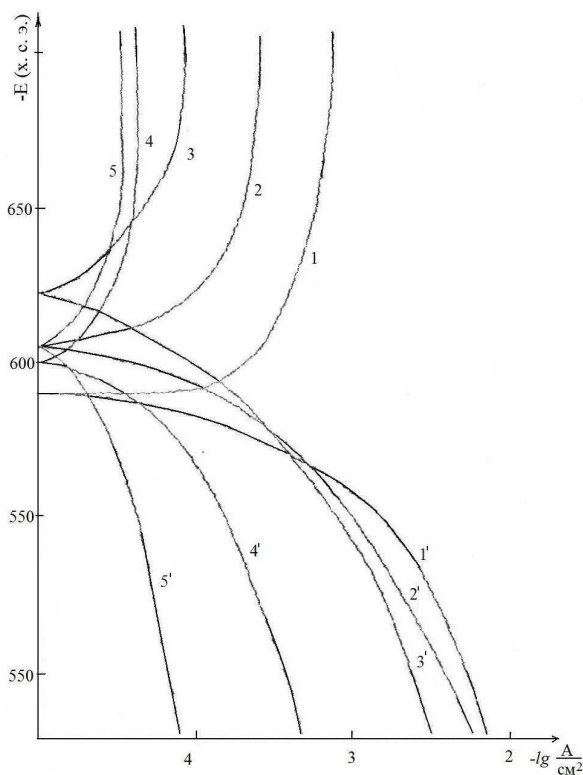


Рис.1 – Поляризационные кривые углеродистой стали Вст 3 в оборотной воде

Харьковского коксового завода при добавлении ингибиторов коррозии:

1, 1' – без добавлений ингибиторов коррозии; 2, 2' – с добавкой силиката натрия 50 мг/дм³; 3, 3' – с добавкой силиката натрия 100 мг/дм³; 4, 4' – с добавкой силиката натрия и полифосфата натрия в соотношении 5:1 при концентрации 50 мг/дм³; 5, 5' – то же при концентрации 100 мг/дм³.

Анализ анодных и катодных поляризационных кривых (рис.1) показывает, что ввод ингибиторов коррозии жидкого стекла и фосфата натрия приводит к торможению электрохимических процессов коррозии. На основе электрохимических исследований было установлено, что наиболее эффективной, доступной и технологической композицией для снижения коррозионной активности оборотной воды является композиция жидкое стекло – ортофосфат натрия при соотношении (5:1).

Анализ химического состава оборотной воды при использовании фенольных сточных вод показал: содержание активаторов коррозии в

оборотной воде составляет: хлоридов – 1200-1800 мг/дм³ и роданидов – 500-800 мг/дм³; pH оборотной воды 6,5-6,9 ед.; содержание общего аммиака – 700-1200 мг/дм³; температура воды – 50-52 °С; коэффициент упаривания – 2,2-2,4.

Гравиметрические испытания образцов-свидетелей из углеродистой стали в указанной воде показали, что коррозионная активность воды по отношению к углеродистой стали достигает 2,2-2,4 мм/год, при неравномерном характере разрушений, достигающих в язвах 1,5-2 мм (время испытаний образцов один месяц). Количество взвешенных частиц составляет 500-600 мг/дм³, что указывает на то, что в оборотной воде протекает процесс жизнедеятельности микроорганизмов, а также унос шламов с БХУ и коксового цеха. Содержание общего железа – 12-32 мг/дм³. Установлено полное отсутствие накипных отложений на теплообменных поверхностях.

Для определения оптимальной концентрации полифосфатов и ортофосфатов в оборотной воде КХЗ была разработана соответствующая методика и изготовлена лабораторная установка, моделирующая работу оборотной системы. Подача ингибиторов полифосфата натрия и жидкого стекла осуществлялась с помощью дозаторов [7].

Оценку влияния добавок коагулянтов и флокулянтов проводили согласно общепринятой методике методом пробного коагулирования [8, 9]. Результаты исследований осветления оборотной воды коксохимического завода приведены в табл.3.

Таблица 3 – Влияние коагулянтов и флокулянтов на осветление оборотной воды

Наименование реагента	Доза, мг/дм ³	Время осаждения взвеси, мин.	Результат
1	2	3	4
Исходная вода	-	-	Темная, угольного цвета
Pro-AQUA-18 (гидроксихлорид алюминия)	50	7	Хороший эффект. Коричневый осадок собирается в виде хлопьев в единое крупное образование, оседает на дно. Наблюдается осветление воды
Pro-AQUA-18 + Extra-flock (катионный)	50+0,5	10	
	50+1,0	7	
	50+2,0	6	
Pro-AQUA-18 + Extra-flock (анион.)	50+2,0	6	То же, на поверхности и стенках плавают хлопья
	50+4,0	4	
Extraflock (катионный)	50+3,0	8	Происходит осаждение осадка, вода осветляется
Extraflock (анион.)	4	8	
Extraflock (анион.)	4	-	Осветление не наблюдается
BESFLOC 6641 (катионный)	8	1	Осадок собирается в виде хлопьев в единое крупное образование на дно. Скорость образования хлопьев (флокул) высокая
	4	1	
			То же

1	2	3	4
Al ₂ (SO ₄) ₃ + BESFLOC	130+8	1	То же
	260+4	1	То же
BESFLOC(анион.)	16	1	Образуются хлопья и оседают на дно.
BESFLOC (ионоген.)			Осветление незначительное

Известно, что флокулянты могут использоваться самостоятельно или совместно с коагулянтами. В последнее время используется группа катионных флокулянтов (органические коагулянты), которые могут применяться самостоятельно без использования сульфата алюминия [9].

Высокомолекулярные флокулянты приводят к укрупнению и увеличению скорости выделения скоагулированных загрязнений. Наиболее эффективны в качестве самостоятельных реагентов при очистке сточных вод отстаиванием, так как обеспечивают образование самых больших по размеру хлопьев, что было видно из проведенных опытов.

Кардинальным способом совершенствования технологии флокуляционной очистки сточных вод является самостоятельное использование органических флокулянтов вместо минеральных коагулянтов, что позволяет:

- полностью исключить вторичное загрязнение очищенной воды продуктами гидролиза солей алюминия и железа;
- снизить коррозионную активность воды;
- вернуть очищенную воду на повторное использование;
- уменьшить расход реагента в десятки раз;
- повысить эффективность и стабильность очистки воды;
- увеличить производительность и надежность работы очистных сооружений.

Исходя из проведенных исследований по применению флокулянтов разного типа оборотной воды на коксохимическом заводе установлено, что наиболее эффективными являются флокулянты катионного типа. Это обусловлено тем, что катионные органические флокулянты при растворении в воде диссоциируют на положительно заряженный макроион и низкомолекулярные ионы, т.е. приобретают положительный заряд.

Результаты исследований показывают высокую эффективность при коагуляции (Pro-AQUA-18) и флокуляции (Extraflock), а также при использовании флокулянта (BESFLOC) отдельно и совместно с сернокислым алюминием.

Влияние флокулянтов на коррозионную активность проводили с помощью потенциостатических исследований. Результаты этих опытов приведены на рис.2. Установлено, что введение коагулянтов Pro-AQUA-18 вызывает повышение коррозионной активности оборотной воды, по-

этому целесообразно для осветления оборотной воды применять флокулянт BESFLOC или Extraflock в количестве 2-6 мл. Таким образом, было показано, что применение органических флокулянтов не приводит к вторичному загрязнению воды и не увеличивает ее коррозионную активность.

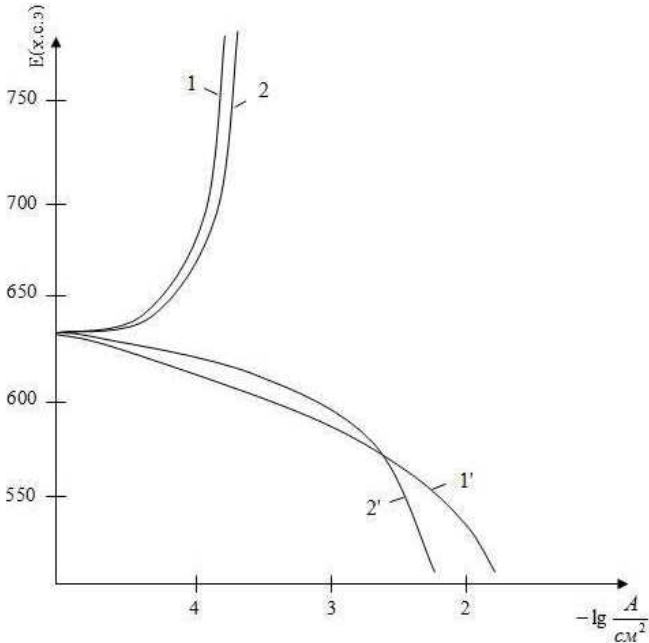


Рис.2 – Поларизационные кривые углеродистой стали Вст 3 в оборотной воде при добавлении флокулянтов:
1, 1' – исходная оборотная вода; 2, 2' – с добавлением флокулянта 4 мг/дм³.

Оценку коррозионную активности оборотной воды при дозировании ингибиторов коррозии осуществляли гравиметрическим методом. Результаты коррозионных испытаний образцов-свидетелей в оборотной воде при подаче ингибиторов коррозии и органических флокулянтов приведены в табл.4.

Таким образом, установлено, что применение ингибиторов коррозии (фосфатов и силикатов) совместно с органическими флокулянтами позволяет снизить скорость коррозии углеродистой стали до допустимых пределов 0,2-0,3 мм/год при равномерном характере процесса коррозии, а также уменьшить количество взвешенных частиц в оборотной воде (50-100мг/дм³). Это даст возможность использовать очищенные

сточные воды после БХУ в оборотном водоснабжении коксохимического завода. Применение данных вод в оборотном водоснабжении завода позволит практически полностью перейти на замкнутое техническое водопользование завода, с использованием пирогенетической влаги угля, что приводит к уменьшению потребления свежей технической воды.

Таблица 4 – Исследования оборотной воды при испытании ингибиторов коррозии

Параметры	Дата					
	08.08.11г.	07.09.11г.	14.09.11г.	15.09.11г.	20.09.11г.	06.10.11г.
pH	5,3	6,1	6,2	6,5	6,0	5,7
Роданиды, мг/дм ³	6,8	-	-	-	-	-
Взвешенные вещества, мг/дм ³	65	90	78	95	93	54
Силикаты, мг/дм ³	511	527	437	514	580	627
Фосфаты, мг/дм ³	3,1	9,7	11	12	9,7	7,9
Железо, мг/дм ³	45	63	67	63	46	-
Скорость коррозии, мм/год	0,4	0,18	0,23	0,16	0,31	-

1.Кучеренко Д.И., Гладков В.А. Оборотно́е водоснабжение (системы водяного охлаждения). – М.: Стройиздат, 1980. – 169 с.

2.Шабалин А.Ф. Оборотно́е водоснабжение промышленных предприятий. – М.: Стройиздат, 1972. – 296 с.

3.Винарский Н.С., Папков Г.И. Использование сточных вод коксохимического производства в системах оборотного водоснабжения // Экспресс-информация. Вып.1. Серия 10. – М.: ЧЕРМЕТИНФОРМАИЗДАТ, 1978. – С.7-10.

4.Привалов В.Е., Винарский Н.С., Папков Г.И., Сухомлинов Б.П. Использование обесфеноленной сточной воды в оборотных циклах охлаждающих систем // Кокс и химия. – 1973. – №12. – С.31-34.

5.Папков Г.И. Создание бессточного коксохимического производства в условиях сухого тушения кокса: Дисс. ... д-ра техн. наук. – Харьков, 1988. – 230 с.

6.Патент России №2019519; C02F 1/50 / Способ подавления роста сульфат восстанавливающих бактерий: Пат. 2019519; C02F 1/50 / Нестеренко С.В., Стасенко С.П., Бондаренко В.М.; УХИН, – №4789989/27; Заявл. 21.11.89; Оpubл. 20.04.96, Бюл. №11. – 7 с.

7.Нестеренко С.В., Ткачев В.А., Смилка Е.П. «Энергосберегающая технология обработки воды для предотвращения коррозии и процессов накипобразования» // Экологическая безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: Сб. науч. трудов XIX междунар. науч.-техн. конф. – Бердянск, 6-10 июня 2011 г. / Под ред. канд. техн. наук Н.Ф. Костенко. – Х.: УкрВОДГЕО, 2011. – С.222-231.

8.Руководство по химическому и технологическому анализу воды. – М.: Стройиздат, 1973. – 272 с.

9.Гетьманцев С.В., Нечаев И.А., Гандурина Л.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. – М.: АСВ, 2008. – 272 с.

Получено 14.10.2011